

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04049539
PUBLICATION DATE : 18-02-92

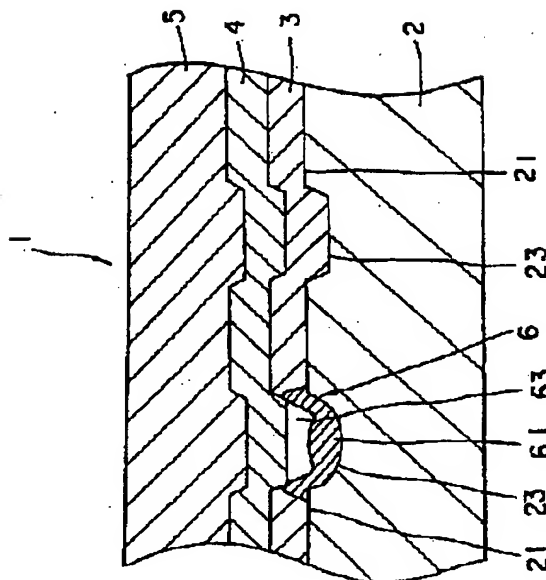
APPLICATION DATE : 19-06-90
APPLICATION NUMBER : 02160100

APPLICANT : TDK CORP;

INVENTOR : USAMI MAMORU;

INT.CL. : G11B 7/24 G11B 7/00

TITLE : OPTICAL INFORMATION MEDIUM



ABSTRACT : **PURPOSE:** To execute good recording and reproducing by forming a reflecting layer provided on a substrate as a Cu alloy thin film contg. ≥ 1 kinds of elements selected from specific metal elements.

CONSTITUTION: The substrate 2 is a resin or glass which is substantially transparent to recording light and reproducing light (about 600 to 900nm). The recording layer 3 compatibilizes one or ≥ 2 kinds of dyes and the extinction coeff. k at the recording light and the reproducing light wavelengths is 0.03 to 0.25. The reflecting layer 4 is constituted of the Cu alloy thin film contg. ≥ 1 kinds of the additive metals selected from Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Rh, Pd, Ag, Ta, W, and Pt. The content of the additive metals is $\geq 20\text{at.}\%$ in total, more particularly preferably 2 to 15at.%. The thickness of the reflecting layer 4 is preferably $\geq 500\text{\AA}$. The reflectivity of the unrecorded part of the medium through the substrate is $\geq 70\%$. The protective film 5 is formed of, for example, a UV curing resin, etc. Decomposed matter layers 61 and gaps 63 are formed in pit parts 6.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-49539

⑱ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑲ 公開 平成4年(1992)2月18日

G 11 B 7/24
7/00

B 7215-5D
Q 9195-5D

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全17頁)

⑳ 発明の名称 光情報媒体

㉑ 特 願 平2-160100

㉒ 出 願 平2(1990)6月19日

㉓ 発 明 者 内 山 謙 治 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉔ 発 明 者 宇 佐 美 守 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉕ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉖ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称
光情報媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に反射層を有する光情報媒体であって、

前記反射層が、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Rh、Pd、Ag、Ta、W、PtおよびAuから選択される1種以上を含有するCu合金薄膜であることを特徴とする光情報媒体。

(2) 前記反射層が、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Rh、Pd、Ag、Ta、W、PtおよびAuから選択される1種以上を合計20at%以下含有するCu合金薄膜である請求項1に記載の光情報媒体。

(3) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に密着して前記反射層を積層して

構成され、

記録光を前記記録層に照射してビット部を形成し、再生光により再生を行なう請求項1または2に記載の光情報媒体。

(4) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である請求項3に記載の光情報媒体。

(5) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消衰係数kが0.03~0.25であり、記録光および再生光の波長における前記記録層の屈折率nが1.8~4.0である請求項4に記載の光情報媒体。

(6) 記録光および再生光の波長が600~900nmである請求項4または5に記載の光情報媒体。

(7) 前記ビット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在している請求項3ないし6のいずれかに記載の光情報媒体。

報媒体。

(8) 前記ビット部には、空隙が形成されている請求項7に記載の光情報媒体。

(9) 前記反射層上に保護膜を有し、この保護膜の25℃における鉛筆硬度がH~8Hである請求項3ないし8のいずれかに記載の光情報媒体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光情報媒体、特にコンパクトディスク対応のライト・ワンス型の光記録ディスクに関する。

<従来の技術>

基板上に反射層を有する光情報媒体として、例えば、コンパクトディスク(以下、CDと略称する)規格に対応して追記ないし記録を行なうことのできる光記録ディスクが提案されている。

3

このため、特開平2-79235号公報に開示されているとおり、反射層には、反射率が高く、しかも耐食性の良いAu薄膜が使用されている。

しかし、Auは高価であるため、Ag、Cu等の比較的安価な金属薄膜を使用する提案がされている。

例えば、特開平2-79235号、同2-87341号公報には、反射層としてAg薄膜やCu薄膜を使用する具体例が記載されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかし、Cu薄膜の場合、成膜当初は70%程度の反射率が得られるが、耐食性が不十分である。

また、Au、Cu以外の金属薄膜では、十分な反射率が得られない。

このため、Au以外の金属薄膜を反射層に適用した光記録ディスクは、エラーレートが大き

る(日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465、P107、社団法人近畿化学協会機能性色素部会、1989年3月3日、大阪科学技術センター、SPIE vol 1078 Optical Data Storage Topical Meeting, '80 1989等)。

このものは、透明樹脂基板上に、色素層、Au反射層および保護膜をこの順に設けて形成される。すなわち、反射層を色素層に密着して設けるものである。

従来は、色素層にビットを形成するために色素層上に空気層を設けていたが、この提案では、反射層を色素層に密着して設ける密着型であるので、CD規格のディスク全厚1.2mmの構成が可能となっている。

このような反射層と色素を含有する記録層とを密着して設ける密着型の媒体の場合には、特に、記録層の記録光および再生光に対し、60%以上、特にCD規格では70%以上の反射率をもつ必要がある。

4

く、実用が困難である。

本発明の目的は、反射率が高く、しかも耐食性の良い反射層を有し、エラーレートが小さく、良好な記録や再生を行なうことのできる光情報媒体を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

このような目的は下記(1)~(9)の本発明によって達成される。

(1) 基板上に反射層を有する光情報媒体であって、

前記反射層が、Ag、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Rh、Pd、Ag、Ta、W、PtおよびAuから選択される1種以上を含有するCu合金薄膜であることを特徴とする光情報媒体。

(2) 前記反射層が、Ag、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Rh、Pd、Ag、Ta、W、PtおよびAuから選択される1種以上を合計20at%以下含有するCu

合金薄膜である上記(1)に記載の光情報媒体。

(3) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に密着して前記反射層を積層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してビット部を形成し、再生光により再生を行なう上記(1)または(2)に記載の光情報媒体。

(4) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である上記(3)に記載の光情報媒体。

(5) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消費係数 k が0.03~0.25であり、記録光および再生光の波長における前記記録層の屈折率 n が1.8~4.0である上記(4)に記載の光情報媒体。

(6) 記録光および再生光の波長が600~900nmである上記(4)または(5)に記載の光情報媒体。

7

< 具体的構成 >

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光情報媒体は、基板上に反射層を有する。

この場合、光情報媒体とは、情報を予め担持している再生専用の光再生媒体および情報を担持させる記録層を有する光記録媒体の双方を指すものである。

ただし、ここでは好適例として第1図に示される光記録媒体を例に挙げて説明する。

この光記録媒体1は、基板2上に、色素を含有する記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4、保護膜5を形成した密着型のものである。

基板2は、記録光および再生光(600~900nm程度、特に700~800nm程度の半導体レーザー光、特に780nm)に対し、実質的に透明(好ましくは透過率80%以上)な例

(7) 前記ビット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在している上記(3)ないし(6)のいずれかに記載の光情報媒体。

(8) 前記ビット部には、空隙が形成されている上記(7)に記載の光情報媒体。

(9) 前記反射層上に保護膜を有し、この保護膜の25℃における鉛筆硬度がH~8Hである上記(3)ないし(8)のいずれかに記載の光情報媒体。

< 作用 >

本発明の反射層に用いるCu合金薄膜は、反射率が高く、しかも耐食性が良い。

このため、エラーレートが小さく、良好な記録や再生を行なうことができる光情報媒体が実現する。

8

脂あるいはガラスから形成される。これにより、基板裏面側からの記録および再生が可能となる。

基板2は、通常のサイズのディスク状であって、CDとして用いる場合、厚さは1.2mm程度、直径は80ないし120mm程度とする。

この場合、基板材質としては、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX等の各種熱可塑性樹脂が好適である。

なお、必要に応じ、基板2の外表面、内表面の少なくとも一方と、さらに必要に応じ、内・外周面に設け断続性の被膜を形成してもよい。

基板2の記録層3形成面には、トラッキング用のグループが形成されることが好ましい。

グループは、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは250~1800Å、幅は0.2~1.1μm、特に0.3~0.6μm、ランド(隣り合うグループ

同士の間の部分)幅は0.5~1.4 μ 、特に1.0~1.3 μ であることが好ましい。

グループをこのような構成とすることにより、グループ部の反射レベルを下げることなく良好なトラッキング信号を得ることができる。

なお、グループには、アドレス信号用の凹凸を設けることもできる。

本発明では、基板がグループを有する場合、記録光はグループ内の記録層に照射されるよう構成されることが好ましい。すなわち、本発明の光記録媒体は、グループ記録の光記録媒体として用いられることが好ましい。グループ記録とすることにより、記録層の有効厚さを大きくすることができる。

また、基板2上に図示しない樹脂層を例えば2P法により設層して、樹脂層にトラッキング用の溝やアドレス信号用の凹凸を設けてもよい。

樹脂層を構成する樹脂材質に特に制限はな

く、いわゆる2P法に用いられる公知の樹脂から適宜に選択すればよいが、通常、放射線硬化型化合物が用いられる。

記録層3は、1種あるいは2種以上の色素を相溶して形成される。

記録層3の記録光および再生光波長における消費係数(複素屈折率の虚部)kは、0.03~0.25であることが好ましい。

kが0.03未満となると記録層の吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行うことが困難である。

また、kが0.25をこえると、反射率が60%を下回ってしまい、CD規格による再生を行うことが困難である。

この場合、kが0.04~0.20、特に0.05~0.15であると、きわめて好ましい結果をうる。

また、屈折率(複素屈折率の実部)nは、1.8~4.0、より好ましくは、2.2~3.3であることが好ましい。

11

$n < 1.8$ では反射率が低下し、CD規格による再生が困難となる傾向にある。また、 $n > 4.0$ とするためには、原料色素の入手が難しい。

用いる光吸収性の色素としては、吸収極大が600~900nm、好ましくは600~800nm、より好ましくは650~750nmであれば、他に特に制限はないが、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、金属錯体色素系等の1種ないし2種以上が好ましい。

シアニン色素としては、インドレニン環、特にベンゾインドレニン環を有するシアニン色素であることが好ましい。

また、光吸収色素にクエンチャーを混合してもよい。さらに、色素カチオンとクエンチャーアニオンとのイオン結合体を光吸収色素として用いてもよい。

13

12

クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ- α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。

また、色素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。

結合体を構成する色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニルジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

好ましい色素、クエンチャー、結合体の詳細については特開昭59-24692号、同59-55794号、同59-55795号、同59-81194号、同59-83695号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36

14

191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-47069号、同60-20991号、同60-71294号、同60-54892号、同60-71295号、同60-71296号、同60-73891号、同60-73892号、同60-73893号、同60-83892号、同60-85449号、同60-92893号、同60-159087号、同60-162691号、同60-203488号、同60-201988号、同60-234886号、同60-234892号、同61-16894号、同61-11292号、同61-11294号、同61-16891号、同61-8384号、同61-14988号、同61-163243号、同61-210539号、特願昭60-54013号、特開昭62-30088号、同62-32132号、同62-31792号、CMC出版刊「機能性色素の化学」P74~76等に記載

15

行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

一方、本発明者らの実験によれば、2種以上の色素を含有する混合色素層の k は、用いる各色素単独から構成される色素層の k に応じ、その混合比にほぼ対応する値になることが判明した。従って、本発明では、記録層3は2種以上の色素を相溶して形成されてもよい。

この際、ほとんどの色素の混合系で混合比にほぼ比例した k がえられるものである。すなわち、 i 種の色素の混合分率および k をそれぞれ C_i および k_i としたとき、 k は、ほぼ $\sum C_i k_i$ となる。従って、 k の異なる色素同士を混合比を制御して混合することにより、 $k=0.03\sim0.25$ の色素層を得ることができる。このため、きわめて広い範囲の色素群の中から用いる色素を選択することができる。

このことは、波長依存性の改善にも適用できる。半導体レーザーの波長は通常 $\pm 10\text{nm}$ の

されている。

なお、クエンチャーは、光吸収色素と別個に添加しても、結合体の形で添加してもよいが、光吸収色素の総計の1モルに対し1モル以下、特に0.05~0.5モル程度添加することが好ましい。

これにより耐光性はより一層改善される。

本発明では、上記のような光吸収性の色素、色素-クエンチャー混合物、色素-クエンチャー結合体から上記範囲の n および k を有するものを選択するか、あるいは新たに分子設計を行ない合成することでもできる。

なお、色素の記録光および再生光に対する k は、その骨格や置換基により0~2程度まで種々変化しているため、例えば k が0.03~0.25の色素を選定するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。このため、塗布溶媒に制限を生じたり、基板材質によっては塗工できないこともある。あるいは気相成膜できないこともある。また、新たに分子設計を

16

範囲にあり、市販のCDプレーヤにおいては、770から790nmの範囲で反射率を70%以上に確保する必要がある。一般に色素の k 値は大きな波長依存性をもつものが多く、780nmでは適切な値であっても、770あるいは790nmでは大きくはずれてしまう場合が多い。このような場合には、第二の色素を混合することによって、780 \pm 10nmの範囲で常に適切な n および k 値が得られるように設定することができる。

この結果、塗布溶媒等の制約など成膜法に制限はなくなり、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができる。

記録層3を混合色素層とする場合、用いる色素は、 $n=1.5\sim6.5$ 、 $k=0\sim2$ の範囲内のものから選択すればよい。

なお、 n および k の測定に際しては、所定の透明基板上に記録層を例えば400~1000Å程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定

17

18

サンプルを作製する。次いで、基板を通しての、あるいは記録層側からの反射率を測定する。反射率は記録再生光波長を用いて鏡面反射(5°程度)にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168~178に準じ、 n 、 k を算出すればよい。

このような記録層3の厚さは、500~2000Åとすることが好ましい。この範囲外では反射率が低下して、CD規格の再生を行うことが難しくなる。

記録層3の設層方法に特に制限はないが、本発明では、色素選択や、媒体設計や、製造上の自由度や容易さがより拡大する点で、塗布によって設層することが好ましい。

記録層3の塗設には、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系、アルコール系等の各種溶媒を用いることができ、溶媒選択の自由度も大きい。塗布に

は、スピンコート等を用いればよい。

記録層3は、色素の蒸着膜によって形成されてもよい。

この場合の色素は、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノ系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ビリリウムないしチアビリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、金属錯体色素系等の昇降性の色素を用いるのがよく、特に、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系の色素を用いることが好ましい。

このような昇降性の色素を用いることによって、ビット形状が良好となり、ジッターが減少することもある。

このような記録層3には、直接密着して反射層4が設層される。

反射層4は、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Rh、Pd、Ag、Ta、W、PtおよびAuから選択される添加金属の1種以上を含有するCu合金薄膜で構成

19

される。

前記のCu合金薄膜を用いることにより、高い反射率が得られ、しかも、Cu薄膜に比べ、膜の耐食性が格段と向上する。

この場合、前記添加金属の含有量は、合計20at%以下であることが好ましい。

前記の添加金属の含有量が、20at%をこえると反射率が不十分となる。

ただし、添加金属の含有量があまり少ないと本発明の効果が得られないため、0.5~20at%、特に2~15at%であることが好ましい。

反射層4の厚さは500Å以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設層すればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1700Å程度以下であることが好ましい。

これにより、反射層4単独での反射率は、90%以上、媒体の未記録部の基板をとおして

20

の反射率は、60%以上、特に70%以上がえられる。

反射層4上には、保護膜5が設層される。

保護膜5は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、0.1~100μm程度の厚さに設層すればよい。保護膜5は、層状であってもシート状であってもよい。

保護膜5は、特に放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含有する塗膜を放射線硬化したものであることが好ましい。

そして、保護膜5の硬度が、25℃における鉛筆硬度(JIS-K-5400)で、H~8H、特に2H~7Hであるように構成されることが好ましい。

このように構成することにより、ジッターが格段と減少する。

また、高温・高湿あるいは温湿度変化条件下の保存においても、保護膜と反射層との剥離が生じない。

より具体的には、保護膜の硬度がHより軟ら

21

22

かいとジッターが増大し、8Hより硬くなると塗膜がもろくなり膜形成能が低下する他、反射層との接着力が低下する。

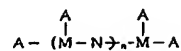
このような保護膜形成に用いる放射線硬化型化合物には、オリゴエステルアクリレートが含まれることが好ましい。

オリゴエステルアクリレートは、アクリレート基またはメタクリレート基を複数有するオリゴエステル化合物である。そして好ましいオリゴエステルアクリレートとしては、分子量10000~100000、好ましくは20000~70000であって、重合度2~10、好ましくは、3~5のものが挙げられる。また、これらのうちアクリレート基またはメタクリレート基を2~6個、好ましくは3~6個有する多官能オリゴエステルアクリレートが好ましい。

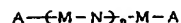
多官能オリゴエステルアクリレートとしてはアロニックスM-7100、M-5400、M-5500、M-5700、M-6250、M-6500、M-8030、M-8060、

M-8100等（東亜合成化学社製）として市販されているものを用いることができ、これらは下記式（A）、（B）で示されるものである。

(A)



(B)



A：アクリレート基またはメタクリレート基、M：2価アルコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ビスフェノールA等）残基、N：2塩基酸（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等）残基、n：1~10、好ましくは2~5

これらのうちでは、（A）で示されるものが好ましい。

このようなオリゴエステルアクリレートは単独で使用してもよい。

23

また、他の放射線硬化型化合物を併用してもよい。そのような場合、オリゴエステルアクリレートは、放射線硬化型化合物中20wt%以上存在することが好ましい。

上記のオリゴエステルアクリレートには、他の放射線硬化型化合物を併用することができ、このようなものとしては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げることができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましい。

放射線硬化型モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000~10000のものが用いられ

24

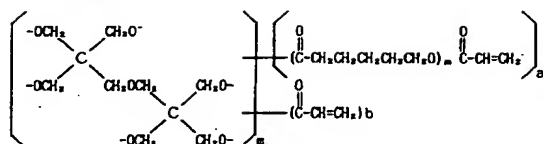
る。



これらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（メタクリレート）、ペンタエリスリトールアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパンジアクリレート（メタクリレート）、ウレタンエラストマー（ニッポラン4040）のアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物のアクリレート（メタクリレート）、下記一般式で示されるペンタエリスリトール縮合環にアクリル基（メタクリル基）ま

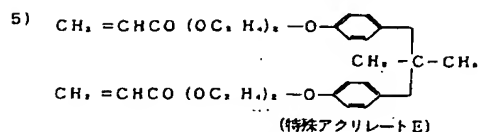
25

26

たは ϵ -カプロラクトン-アクリル基のついた化合物、



- 1) $(CH_2=CHCOOH)_n, -CCH_2, OH,$
(特殊アクリレートA)
- 2) $(CH_2=CHCOOH)_n, -CCH_2, OH,$
(特殊アクリレートB)
- 3) $[CH_2=CHOC(OC_2H_5)_2, -OC_2H_5], -CCH_2, CH_3,$
(特殊アクリレートC)
- 4) $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2, -O-$  $-SO_2-$
 $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2, -O-$  $-SO_2-$
(特殊アクリレートD)



式中、 $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $b = 4$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物 A という）。

$m = 1$ 、 $a = 3$ 、 $b = 3$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物 B という）、

$m = 1$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ の化合物 (以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物 C という)。

$m = 2$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物 D という）、

および下記一般式で示される特殊アクリレート類等が挙げられる。

27

- 7)
$$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOCH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2}{\text{C}}}$$

($n \neq 16$) (特殊アクリレートG)

- 8) $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{COCH}=\text{CH}_2$
(特殊アクリレートH)

- 9)
- $$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{N} \cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}=\text{CH}_2$$
- $$\text{O} \quad \text{O}$$

$$\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}=\text{CH}_2$$

(特殊アクリレート I)

- 10)
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\cdot \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array}$$
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$
- (特殊アクリレートJ)

また、放射線硬化型オリゴマーとしては、ウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。

また、上記の化合物に加えて、あるいはこれにかえて熱可塑性樹脂を放射線感受性することによって得られる放射線硬化型化合物を用いてもよい。

このような放射線硬化性樹脂の具体例としては、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和結合等の、放射線照射による架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有、または混入した樹脂である。

放射線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール系

樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、
纖維素誘導体等を挙げることができる。

その他、放射線感受性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ポリエーテルエステル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂および誘導体（PVPオレフィン共重合体）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少くとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

このような放射線硬化型化合物の保護膜の膜厚は0.1～30μ、より好ましくは1～10μである。

この膜厚が0.1μ未満になると、一様な膜を形成しにくく、湿度が高い雰囲気中での防湿効果が十分でなく、記録層の耐久性が下がる。

しかも、ジッター防止効果が低下する。

また、30μをこえると、樹脂膜の硬化の際に伴う収縮により記録媒体の反りや保護膜中の

クラックが生じやすい。

このような塗膜は、通常、スピナーコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、種々の公知の方法を組み合わせて設けられればよい。この時の塗膜の設け条件は、塗膜組成の混合物の粘度、目的とする塗膜厚さ等を考慮して適宜決定すればよい。

本発明において塗膜に照射する放射線としては、紫外線、電子線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

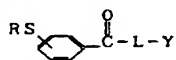
紫外線を用いる場合には、前述したような放射線硬化型化合物の中には、通常、光重合増感剤が加えられる。

本発明に用いる光重合増感剤としては、下記一般式（I）で表わされる化合物が好ましい。このものを、多官能オリゴエステルアクリレートと用いることにより、前記の硬度が容易に得られ、膜物性も良好となる。

そして、接着剤層との剥離も少なくなり、耐久性、耐湿性も良好となる。

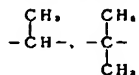
3 1

一般式（I）



上記一般式（I）において、Rは炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、なかでもメチル基、エチル基等が好ましい。

Lは炭素数1～3の置換もしくは非置換のアルキレン基、例えば-CH₂-、



等を表わし、なかでも



が好ましい。

Yは、複素環基、例えばモルホリノ基、2-モルホリニル基、ピペリジノ基、4-ピペリ

3 2

ジニル基、2-ピリジニル基、2-キノリル基、1-ピロリジニル基、1-ピロリル基、2-チエニル基、2-フリル基等を表わし、なかでもモルホリノ基が好ましい。

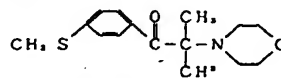
RS-は、一般式（I）中のベンゼン環の置換可能ないずれの位置でベンゼン環と結合してもよいが、



のp位であることが好ましい。

本発明において、一般式（I）で表わされる化合物のうちで、最も好ましいものは以下のものである。

化合物A



この化合物Aは、IRGACURE 907（日本チバガイギー社製）として市販されているものである。

3 3

-271-

3 4

一般式(1)で表わされる化合物は、放射線硬化の感光重合開始剤ないし光重合増感剤として作用するものである。

このような化合物の有機保護コート層における含有量は、0.1～20wt%、好ましくは1～10wt%とするのがよい。

0.1wt%未満では光重合開始剤ないし光重合増感剤としての作用が十分ではないからであり、20wt%をこえると残存する光重合開始剤ないし光重合増感剤が記録層に浸透し、記録層に悪影響を与えるからである。

また、光重合増感剤としては、必要に応じ前記の一般式(1)で表わされる化合物の他に、次のような公知のものが併用できる。

例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -クロロデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アセトラキノン、フェナントラキノン等のキノ

ン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類等を挙げることができる。

そして、このような光重合増感剤と放射線硬化型化合物を含有する塗膜を紫外線によって硬化させるには、公知の種々の方法に従えばよい。

たとえば、キセノン放電管、水銀放電管などの紫外線電球等を用いればよい。

また、場合によっては電子線を用いることもできる。

このような構成の光記録媒体1に記録ないし追記を行なうには、例えば780nmの記録光を、基板2をとおしてパルス状に照射する。

これにより、記録層3が光を吸収して発熱し、同時に基板2も加熱される。この結果、基板2と記録層3との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層3と基板2との界面に圧力が加わり、グループの底壁や側壁を変形させることがある。

35

この場合記録層3の融解物や分解物を含有する分解物層61が、通常グループ23の底部および境界を覆うような形状に残存する。

分解物層61の材質は、実質的に基板材質を含まない材質であり、記録層材質の分解物あるいは記録層材質の分解物と、記録層材質との混合物によって構成される。

分解物層61は、記録層3の厚さの通常30～90%程度の厚さである。

そして、通常、分解物層61上には、反射層との界面に空隙63が形成され、分解物層61と、空隙63とがビット部6に形成される。

空隙63は、記録層3の厚さの通常10～70%程度の厚さである。

また、このような記録過程において、基板2は変形しない場合もあるが、通常、基板2のビット部6は、加熱時の圧力によって凹状にへこむことになる。基板2のへこみ量は、ビット部6の寸法が大きい程大きく、通常0～300 μ m程度の深さである。

36

また、空隙63上には、反射層4に密着して微小膜厚にて記録層3ないしその分解物等が残存することもある。

このように、ビット部6の基板2と記録層3との界面部には、実質的に基板材質を含有しない層が形成される。

本発明者らは、ビット部6の基板2と記録層3間に基板材質が含まれていないことを下記のように確認した。

まず、一定条件にて作製し、記録を行なった1枚の光記録媒体1から、いくつかのサンプル片を用意し、各サンプルから保護膜5と、反射層4とを剥離した。

次いで、基板2の表面をアルコール系の溶剤にて洗浄した。

この場合、洗浄条件は、アルコール系の溶剤中にて軽く揺らす程度の弱い洗浄と、超音波をかけながら洗浄する強い洗浄との2種類とした。

そして、洗浄後の基板2の表面にAu膜を成

膜し、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、基板 2 の表面状態を画像化した。

弱い洗浄力にて洗浄を行なったサンプル (弱洗浄のサンプル) の STM 画像は第 2 図、強い洗浄力にて洗浄を行なったサンプル (強洗浄のサンプル) の STM 画像は第 3 図に示されるとおりである。

第 2 図および第 3 図から、弱洗浄のサンプルは、グループ内はビット部の膜厚が厚く、強洗浄のサンプルは、グループ内の膜厚がほぼ一定であることが確認できる。

また、グループに沿った断面における表面状態を示す弱洗浄のサンプルのグラフを第 4 図、強洗浄のサンプルのグラフを第 5 図に示す。

グラフの縦軸は基準面からの基板厚さ方向の高さであり、横軸はグループ方向の距離である。また、図中、矢印 a はビット部、矢印 b はビット部外的位置を示す。

第 4 図から明らかなように弱洗浄のサンプル

は、記号 a で示されるようにビット部が盛り上がっている。

これに対し、第 5 図から明らかなように強洗浄のサンプルは、記号 a で示されるようにビット部が少しへこんでいる。

これらの結果から、弱洗浄のサンプルの盛り上がりが見える部分は、色素等の記録層材質が熱を受けて分解したもの、つまり溶解度が低下した記録層材質の分解物を含有する層であると考えられる。

実際、弱洗浄のサンプルに対し、洗浄後の残存物を液体クロマトグラフィ、吸収スペクトル、FTIR、MASS 等により分析した結果、ビット底には分解物の存在と、基板材質が含まれていないことが確認されている。

このように、本発明のメカニズムは、日経エレクトロニクス 1989 年 1 月 23 日号、No. 465、P107 に開示されている提案、すなわち

「記録レーザー光を照射した際、色素層が融解な

39

いし分解するとともに基板も軟化して、色素材料と、基板材料とが界面で混じり合い、ビット部が形成される。」

というメカニズムとは異なるものである。

そして、その結果、ビット形状が良好となり、S/N 比が向上するものである。

なお、記録光のパワーは 5~9 mW 程度、基板回転線速度は 1.2~1.4 m/s 程度とする。

このようにしてビット部 6 を形成したのち、例えば 780 nm の再生光を、基板 2 をとおして照射すると、ビット部 6 により光の位相差を生じ、反射率が未飽和部分の 60% 以下、特に 50% 以下、さらには 40% 以下に低下する。

一方、未記録部では、60% 以上、特に 70% 以上の高反射率を示しているので、CD 規格による再生が可能となる。

再生光のパワーは、0.1~1.0 mW 程度とする。

40

なお、前記の光記録媒体は、本発明の光情報媒体の 1 例であり、このほか、変調された熱ビームあるいは変調された磁界により、情報が磁気的に記録され、記録情報は磁気-光変換して再生される、いわゆる光磁気記録媒体であってもよい。

この場合、記録層は、光磁気記録が行なえるものであればその材質に特に制限はないが、希土類金属元素を含有する合金、特に希土類金属と遷移金属との合金を、スパッタ、蒸着法、イオンプレーティング法等により、非晶質膜として形成したものであることが好ましい。

また、本発明は、光学式ビデオディスク、コンパクトディスク等の再生専用の光再生媒体であってもよい。

ただ、好ましくは、前述したように色素を含有する記録層上に密着して反射層を積層して構成した光記録媒体である。

41

-273-

42

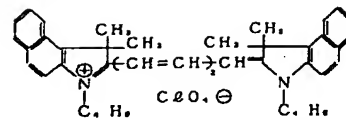
<実施例>

実施例 1

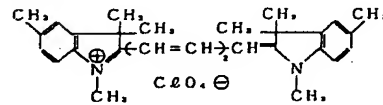
連続グループを有する 120mmφ、厚さ 1.2mm のポリカーボネート樹脂基板上に色素を含有する記録層を設層した。この記録層上に、スパッタリングにより Cu 合金薄膜を 1500Å 厚に設層して反射層とし、さらに、オリゴエステルアクリレートを含む紫外線硬化型樹脂を塗布した後紫外線硬化して 5μm 厚の保護膜とし、光記録ディスクサンプル No. 1 を得た。

サンプル No. 1 の記録層に含有される色素を下記に示す。

A 1



A 2



記録層の設層は、基板を 500rpm で回転させながらスピンコート塗布により行なった。塗布溶液としては、3:5wt% ジアセトンアルコール溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さはグループ部で 1400Å、ランド部で 1000Å であった。

サンプル No. 1 の記録層に含有される色素およびその含有量比は A1 が 60wt%、A2 が 30wt%、一重項酸系クエンチャーが 10wt% であり、記録層の屈折率 (n) は 2.6、消費

43

係数 (k) は、0.06 であった。

n および k は、上記色素を含有する溶液を測定用基板上に乾燥膜厚 1000Å に成膜して被検記録層とし、この被検記録層の n および k を測定することにより求めた。なお、この測定は、「光学」(石黒浩三著、共立全書) 第 168~178 ページの記載に準じて行なった。また、上記色素 A1 および A2 を含有する記録層の測定に際しては、浴媒にジアセトンアルコール、測定用基板にポリカーボネート基板を用いた。

反射層の Cu 合金薄膜の組成は、Cu₈₀Ag₂₀ (at%) であり、成膜条件は、下記のとおりであった。

スパッタ圧力: 0.2Pa

投入パワー: 3.0W/cm²

なお、Cu 合金薄膜の組成は、誘導結合高周波プラズマ分光分析にて求めた。

また、保護膜は、下記の放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含む塗布組成物をスピン

44

ナーコートで設層した。

(塗布組成物)

多官能オリゴエステルアクリレート [オリゴエステルアクリレート (3官能以上) 30重量%、トリメチルプロパンアクリレート 70重量%、商品名アロニックス M-8030; 東亜合成社製]

100重量部

光重合増感剤 (前記化合物 A: 商品名

IRGACURE 907; 日本チバガイギー社製)

5重量部

このような塗布組成物を設層後、120W/cm² の紫外線を 15sec 照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この膜の鉛筆硬度は 2H であった。

得られたサンプル No. 1 に対し、波長 780nm、7mW のレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なった。

この結果、S/N 比が高く、良好な再生を行

45

46

なうことができた。

なお、未記録部で70%以上の反射率が得られ、記録部の反射率は未記録部の反射率の40%以下であった。

また、比較用サンプルとして、反射層のみを下記表1に示される金属薄膜にかえたほかは同様として、サンプルNo. 2およびNo. 3を製造した。

これらの各サンプルに対し、下記の評価を行った。

1) 耐食性の評価

サンプル対し、波長780nm、7mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行った後、市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なって未記録部の反射率を測定した。

次いで、サンプルを温度60℃、湿度90%RHの環境中に500時間放置した後、同様に未記録部の反射率を測定した。

評価基準

○…I_{TOP}レベルでの反射率が65%以上

×…I_{TOP}レベルでの反射率が65%未満

また、市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なって、エラーを測定した。

評価基準

○…エラーレート規格内

×…エラーレート規格外

結果は表1に示されるとおりである。

表 1

サンプル No.	反射層 (at%)	反 射 率		エラー レート
		初期	500時間後	
1(本発明)	Cu ₉₀ Al ₁₀	○	○	○
2(比較)	Cu	○	×	×

47

表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。

なお、本発明のサンプルNo. 1につき、MEGURO社製CDジッターメーターMJM-631で測定したところ、40ns以下であり、ジッターも少なかった。

また、反射層をCu-Ti合金、Cu-V合金、Cu-Cr合金、Cu-Mn合金、Cu-Fe合金、Cu-Co合金、Cu-Ni合金、Cu-Mo合金、Cu-Rh合金、Cu-Pd合金、Cu-Ag合金、Cu-Ta合金、Cu-W合金、Cu-Pt合金およびCu-Au合金の薄膜、さらには、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Ph、Pd、Ag、Ta、W、PtおよびAuから選ばれる2種以上を含有するCu合金薄膜にかえて前記と同様の評価を行なったところ、同等の結果が得られた。

<発明の効果>

本発明の光情報媒体では、反射層の、耐食性、耐湿性が良いため、高温、高湿下での使用や長期保存を行なっても高反射率が維持される。

このため、エラーレートが小さく、良好な記録や再生を行なうことができる光情報媒体が実現する。

また、本発明の密着型の光記録媒体によれば、高反射率で、しかもビット部での大きな反射率低下を示すので、CD規格による再生を行なうことのできる良好な光記録が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の光記録媒体を示す部分断面図である。

第2図および第3図は、それぞれ、本発明の光記録媒体の記録層を洗浄除去した後の基板表面の走査型トンネル顕微鏡の出力画像の写真で

49

-275-

50

ある。

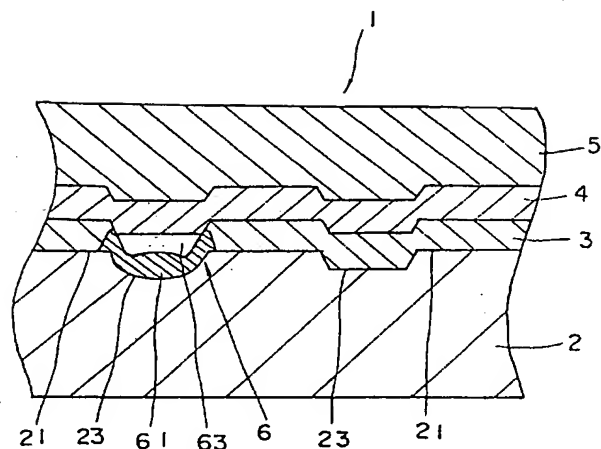
第4図および第5図は、それぞれ本発明の光記録媒体の基板表面のグループに沿った断面における表面状態が示されるグラフである。

符号の説明

- 1 … 光記録媒体
- 2 … 基板
- 21 … ランド部
- 23 … グループ
- 3 … 記録層
- 4 … 反射層
- 5 … 保護膜
- 6 … ビット部
- 61 … 分解物層
- 63 … 空隙

出 願 人 ティーディーケイ株式会社
代 理 人 弁 理 士 石 井 陽 一
同 弁 理 士 増 田 達 哉

FIG. 1



51

FIG. 2

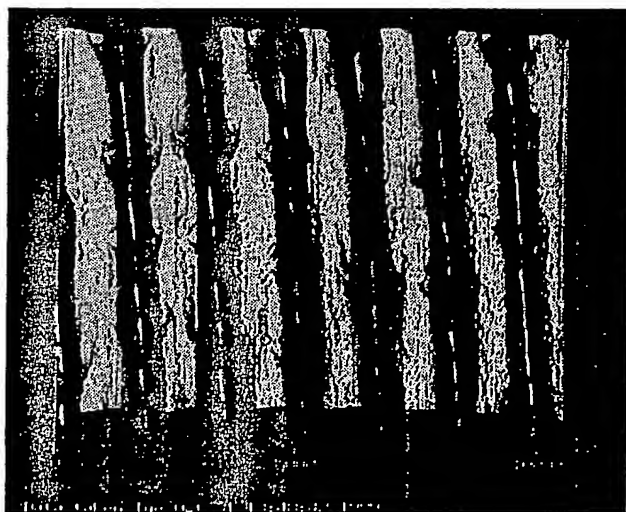


FIG. 3

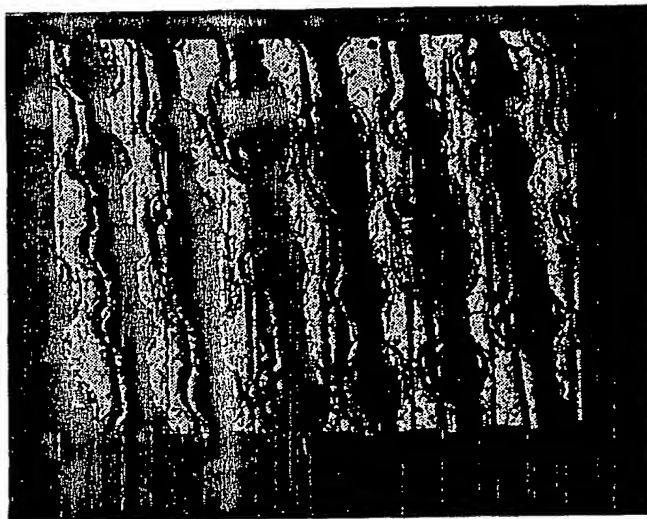


FIG. 4

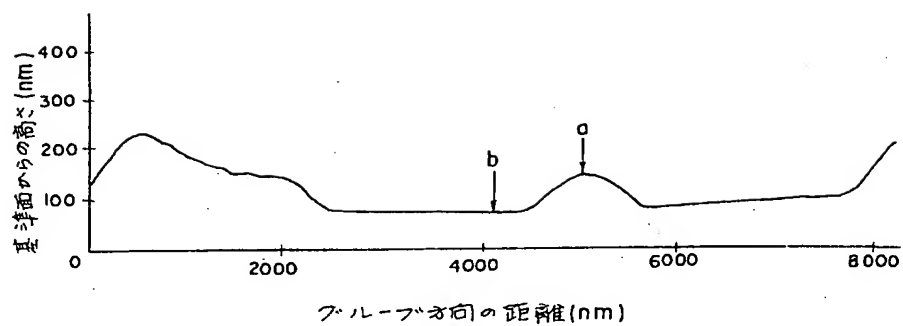
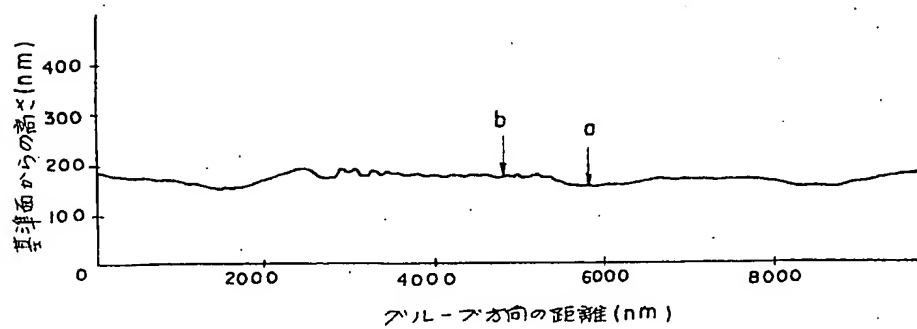


FIG. 5



手続補正書 (自発)

平成 3年 8月15日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示
平成 2年特許願第160100号
2. 発明の名称
光情報媒体
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 ティーディーケー株式会社

4. 代 理 人
住 所 〒113
東京都文京区湯島3丁目23番1号
天神弥栄興産ビル3階
☎3839-0367 Fax. 3839-0327
(8286) 井理士 石 井 陽
氏 名
住 所 同 所
氏 名 (9129) 井理士 増 田 達 哉

5. 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」および
「発明の詳細な説明」の各欄



方 式 迄 (市川)

6. 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書第6ページ第13行、同第6ページ第18行および同第20ページ第18行～第19行の「Ag、Ta、W、Pt、Au」をそれぞれ、「Ta、WおよびPt」に訂正する。
- (3) 同第41ページ第13行の「未飽和部分」を「未記録部分」に訂正する。
- (4) 同第47ページ第7行の「サンプルNo. 2およびNo. 3」を「サンプルNo. 2」に訂正する。
- (5) 同第47ページ第15行および同第47ページ第18行～第19行の「未記録部」を、それぞれ、「記録部」に訂正する。
- (6) 同第47ページ第18行の「放電した後」を「放電した後」に訂正する。
- (7) 同第49ページ第11行～第13行の「Cu-Ag合金、Cu-Ta合金、Cu-W合金、Cu-Pt合金およびCu-Au合金の

2

薄膜」を「Cu-Ta合金、Cu-W合金およびCu-Pt合金」に訂正する。

(8) 同第49ページ第14行～第15行の「Ph、Pd、Ag、Ta、W、PtおよびAu」を「Rh、Pd、Ta、WおよびPt」に訂正する。

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に反射層を有する光情報媒体であって、

前記反射層が、Ag、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Rh、Pd、Ta、WおよびPtから選択される1種以上を含有するCu合金薄膜であることを特徴とする光情報媒体。

(2) 前記反射層が、Ag、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Rh、Pd、Ta、WおよびPtから選択される1種以上を合計20at%以下含有するCu合金薄膜である請求項1に記載の光情報媒体。

(3) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に密着して前記反射層を積層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してビット部を形成し、再生光により再生を行なう請求項1または2に記載の光情報媒体。

(4) 基板側から再生光を照射したとき、未記

録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である請求項3に記載の光情報媒体。

(5) 記録光および再生光の波長における前記録層の消費係数 k が0.03~0.25であり、記録光および再生光の波長における前記録層の屈折率 n が1.8~4.0である請求項4に記載の光情報媒体。

(6) 記録光および再生光の波長が600~900nmである請求項4または5に記載の光情報媒体。

(7) 前記ビット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在している請求項3ないし6のいずれかに記載の光情報媒体。

(8) 前記ビット部には、空隙が形成されている請求項7に記載の光情報媒体。

(9) 前記反射層上に保護膜を有し、この保護膜の25℃における鉛筆硬度がH~8Hである

請求項3ないし8のいずれかに記載の光情報媒体。